

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017878

International filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-403909  
Filing date: 03 December 2003 (03.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.12.2004

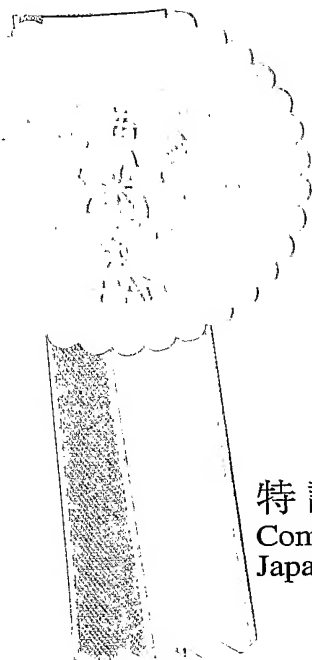
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月 3日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-403909  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-403909]

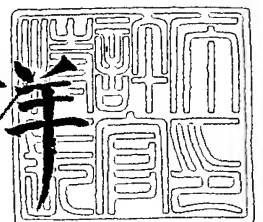
出願人 株式会社カネカ  
Applicant(s):



特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2005年 1月20日

小川 洋



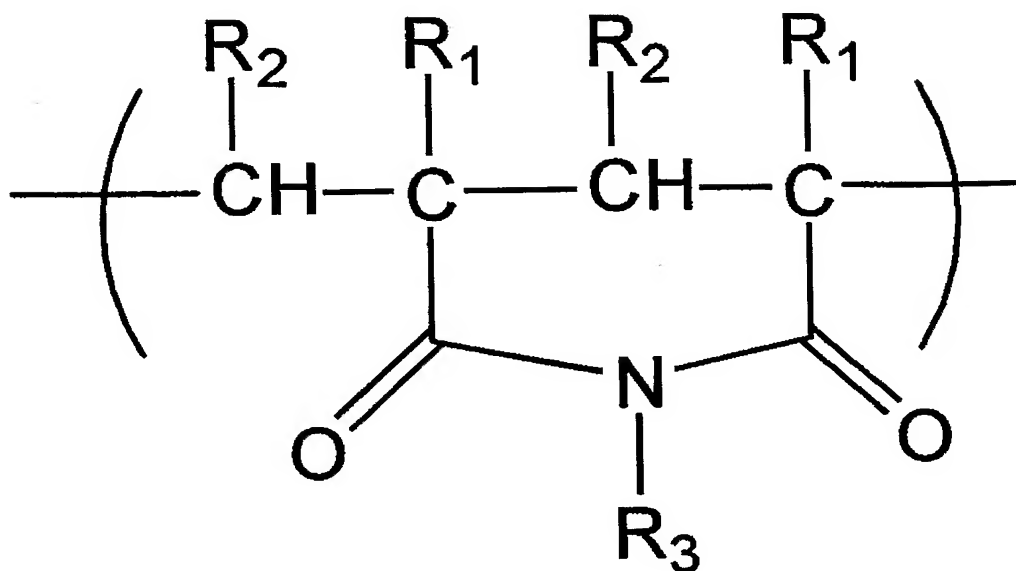
【書類名】 特許願  
【整理番号】 B030501  
【提出日】 平成15年12月 3日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B29D 7/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1  
    【氏名】 日色 知樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1  
    【氏名】 関口 泰広  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1  
    【氏名】 川端 裕輔  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000941  
    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
    【代表者】 武田 正利  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005027  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

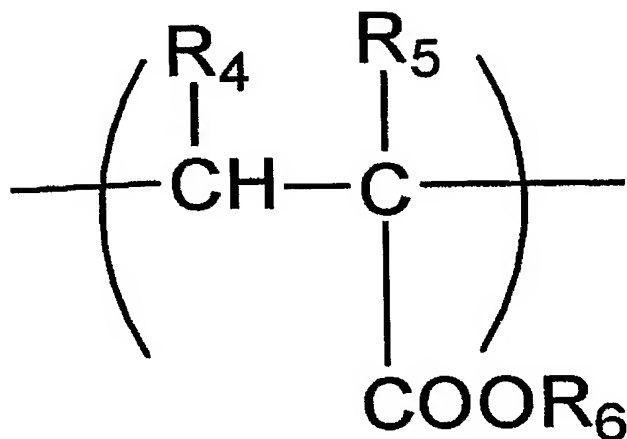
下記一般式 (1)、(2)、(3) で表される繰り返し単位を含有し、かつ、負の配向複屈折を有することを特徴とする熱可塑樹脂からなることを特徴とする位相差フィルム。

## 【化 1】



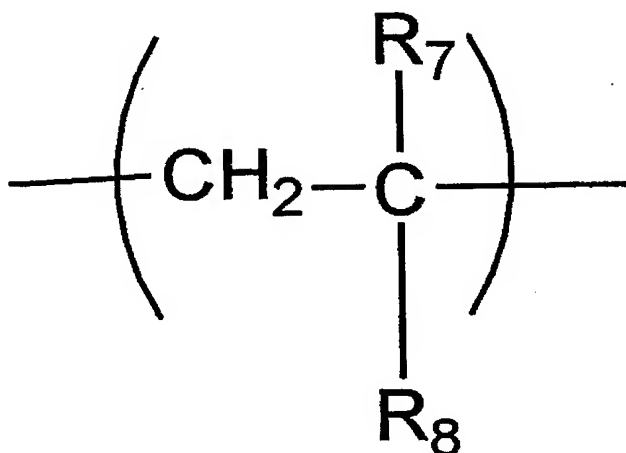
(ここで、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示し、 $\text{R}_3$  は、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、または炭素数 6～10 のアリール基を示す。)

## 【化 2】



(ここで、 $\text{R}_4$  および  $\text{R}_5$  は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示し、 $\text{R}_6$  は、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、または炭素数 6～10 のアリール基を示す。)

【化 3】



(ここで、 $\text{R}_7$ は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $\text{R}_8$ は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

【請求項 2】

熱可塑性樹脂の光弾性係数が  $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の位相差フィルム。

【請求項 3】

熱可塑性樹脂のガラス転移温度が  $120^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の位相差フィルム。

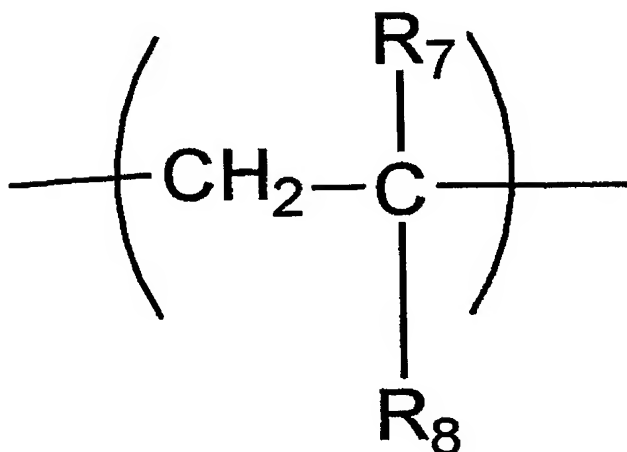
【請求項 4】

熱可塑性樹脂の配向複屈折が  $-0.002$  以下であることを特徴とする請求項 1～3 記載の位相差フィルム。

【請求項 5】

下記一般式 (3) で表される繰り返し単位が 20 重量%～50 重量%であることを特徴とする請求項 1～4 記載の位相差フィルム。

【化 3】

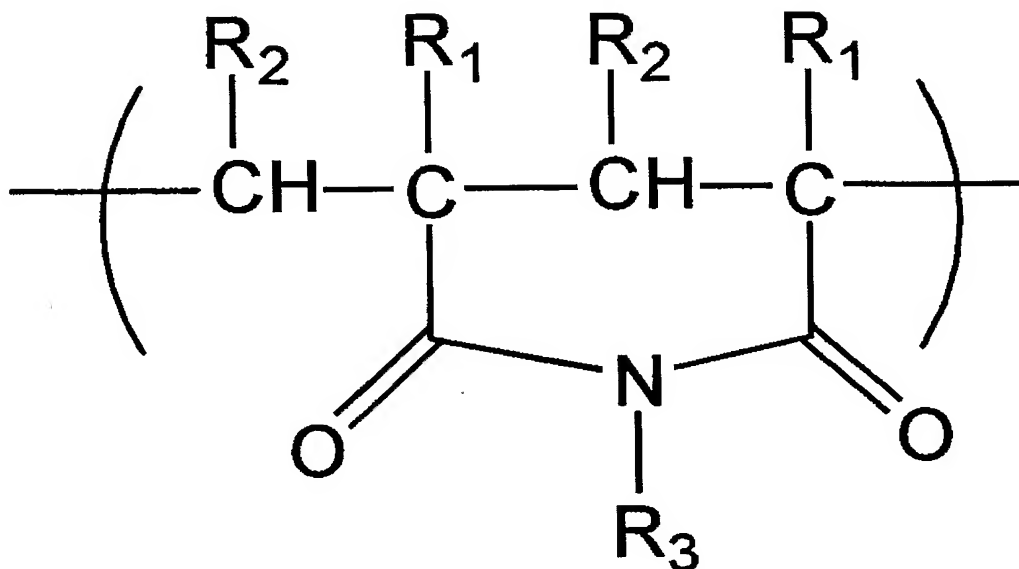


(ここで、 $R_7$ は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $R_8$ は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

【請求項6】

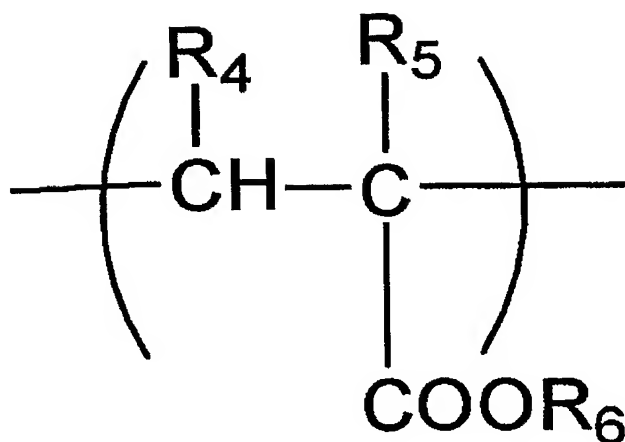
下記一般式(1)、(2)、(3)で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂を、フィルム化した後、延伸することによる位相差フィルムの製造方法。

【化1】



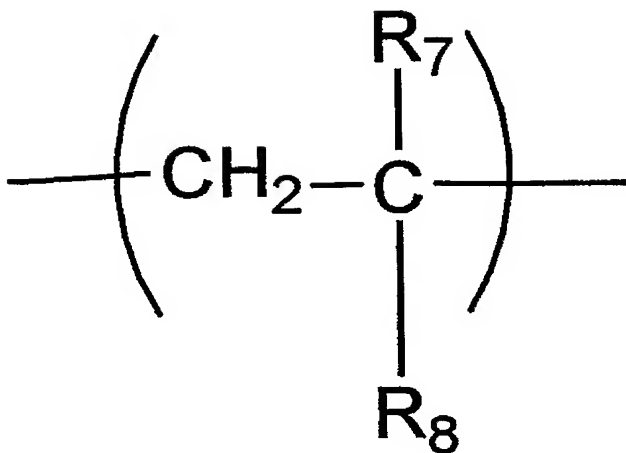
(ここで、 $R_1$ および $R_2$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $R_3$ は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【化2】



(ここで、 $R_4$ および $R_5$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $R_6$ は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【化 3】



(ここで、 $\text{R}_7$ は、水素または炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を示し、 $\text{R}_8$ は、炭素数 6 ～ 10 のアリール基を示す。)

【請求項 7】

フィルム化方法が溶融押出法によることを特徴とする、請求項 6 記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 8】

フィルム化方法が溶液流延法によることを特徴とする、請求項 6 記載の位相差フィルムの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】位相差フィルムおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は位相差フィルムおよびその製造方法に関する。さらに詳しくは、製造が容易であり、透明性、耐熱性ならびに機械的特性に優れ、かつ、均一な位相差を有する、負の配向複屈折を有する位相差フィルムおよびその製造方法を提供できる。

【背景技術】

【0002】

位相差フィルムは液晶ディスプレイにおいて、偏光された光の成分の相対位相を変化させるために用いられる複屈折性のフィルムである。液晶ディスプレイにおいて鮮明かつ精細な画像を得るためには、複屈折層の全面が光学的に均一であるとともに、温度や湿度等の環境の変化によっても光学的特性が変化しないことが要求される。

【0003】

位相差フィルムとしては、従来ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート等の高分子フィルムを延伸配向したものが用いられてきた。しかし、これらの材料は光弾性係数が大きくわずかな応力で位相差が変化するため、光学的な均一性に劣るという問題があった。また、このような材料では耐熱性や耐湿熱性が必ずしも十分ではなく、特に、自動車搭載用の液晶ディスプレイに用いられる場合には、過酷な条件での使用が予測されるため、改善が求められていた。

【0004】

ところで近年、透明性樹脂材料として、環状オレフィンの単独重合体（又はその水素添加物）、環状オレフィンを環状オレフィン以外のオレフィンと共重合した環状オレフィン系共重合体（又はその水素添加物）等が提案されている。

【0005】

これらの重合体は、低複屈折性、低吸湿性、耐熱性などの特徴を有しており、光学材料として開発が進められている。これらの重合体は、光弾性係数が比較的小さいため、環境の変化に対しても光学的特性が変化しにくいことが報告されている。例えば、特許文献1には、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを用いる液晶ディスプレイ用位相板が開示されている。

【0006】

ところが、一般にこのような環状オレフィン系の重合体は、合成に複雑なルートを必要とすることから、価格が高いという問題があった。また、このような環状オレフィン系重合体は、溶媒に対する溶解度が低いという問題があった。そこで、このような重合体をフィルム化しようとする場合、押出法が用いられているが、押出法では表面性が溶液流延法に比べ低下することから、特に、表面性を要求される分野には適用しにくいとの問題があった。

【0007】

グルタリミド構造単位を有する樹脂は、透明性、耐熱性に優れるとともに、光弾性係数が小さいことから、光学材料としての適用が検討されている。例えば、特許文献2には、グルタリミドアクリル樹脂からなる位相差板が開示されている。ところが、グルタリミドアクリル樹脂はフィルムにした場合の強度が低いという問題があった。

【0008】

更に、液晶ディスプレイの視野角や応答速度の改善を目的として、各種の方式が開発されている。これに伴って、位相差フィルムにも種々の特性が求められるようになってきており、特に、最近ではZ配向性の位相差フィルムが必要とされている。Z配向性の位相差フィルムは、負の配向複屈折を有するフィルムを二軸延伸することで得られることが知られている。

【0009】

一般に位相差フィルムとして使用されているフィルムは正の配向複屈折を有するものが



多い。例えば、上述のグルタリイミドアクリル樹脂も正の配向複屈折を示す。負の配向複屈折を有する材料としては、メチルメタクリレートやスチレンが知られているが、これらは耐熱性が十分ではないという問題があった。

【特許文献1】特許3220478号公報

【特許文献2】特開平6-11615号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、前記従来技術の問題を改善し、製造が容易であり、透明性、耐熱性ならびに機械的特性に優れ、かつ、均一な位相差を有する負の配向複屈折を有する位相差フィルムおよびその製造方法を提供するものである。

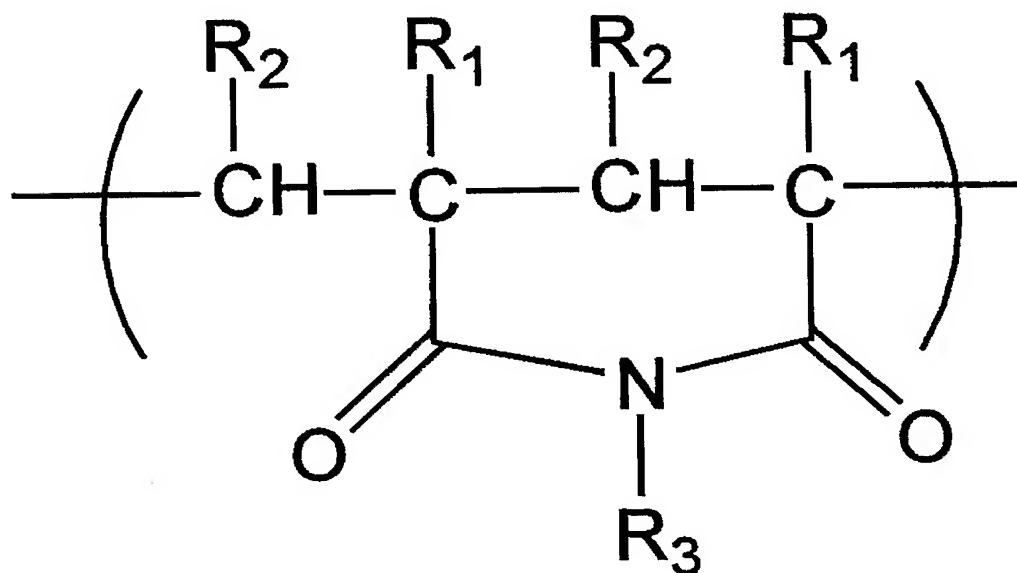
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、製造が容易であり、透明性、耐熱性ならびに機械的特性に優れ、かつ、均一な位相差を有する負の配向複屈折を有する位相差フィルムを得るために、特定の構造を有する熱可塑性樹脂からなるフィルムを用いることが極めて有効であることを見いだしたことに基づくものである。すなわち本発明は、下記一般式(1)、(2)、(3)で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂からなる位相差フィルム(請求項1)、

【0012】

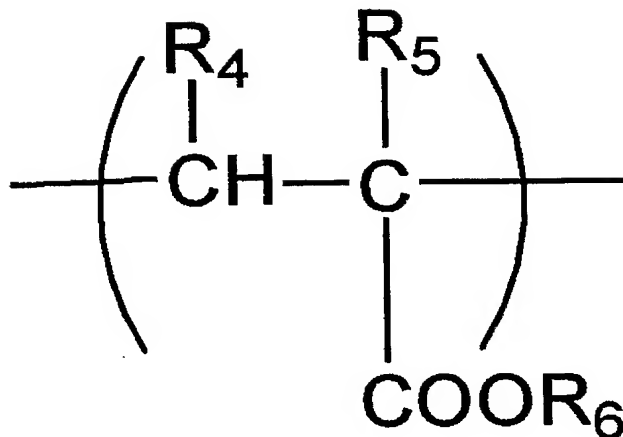
【化1】



(ここで、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R<sub>3</sub>は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【0013】

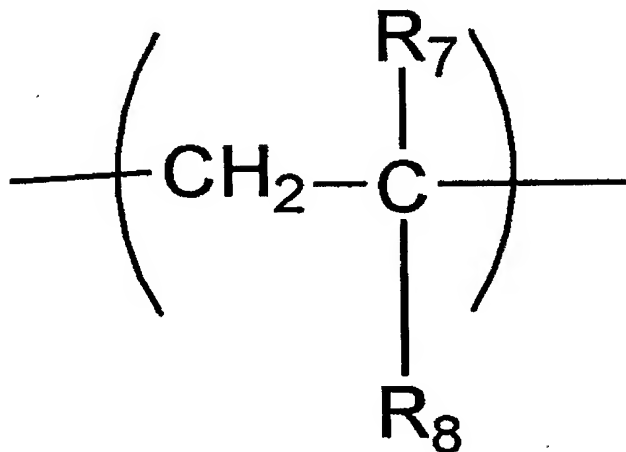
【化2】



(ここで、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R<sub>6</sub>は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【0014】

【化3】



(ここで、R<sub>7</sub>は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R<sub>8</sub>は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

請求項1の熱可塑性樹脂の光弾性係数が $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることを特徴とする位相差フィルム(請求項2)、

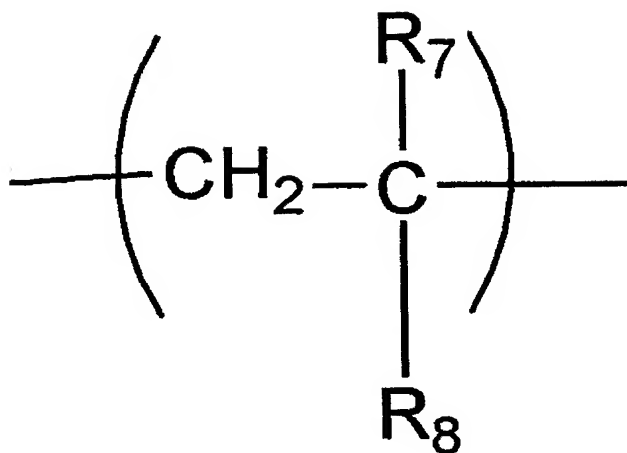
請求項1または2の熱可塑性樹脂のガラス転移温度が120℃以上であることを特徴とする位相差フィルム(請求項3)、

請求項1～3の熱可塑性樹脂の配向複屈折が0.002以下であることを特徴とする位相差フィルム(請求項4)、

請求項1～4の熱可塑性樹脂の下記一般式(3)で表される繰り返し単位が20重量%～50重量%であることを特徴とする位相差フィルム(請求項5)、

【0015】

【化 3】

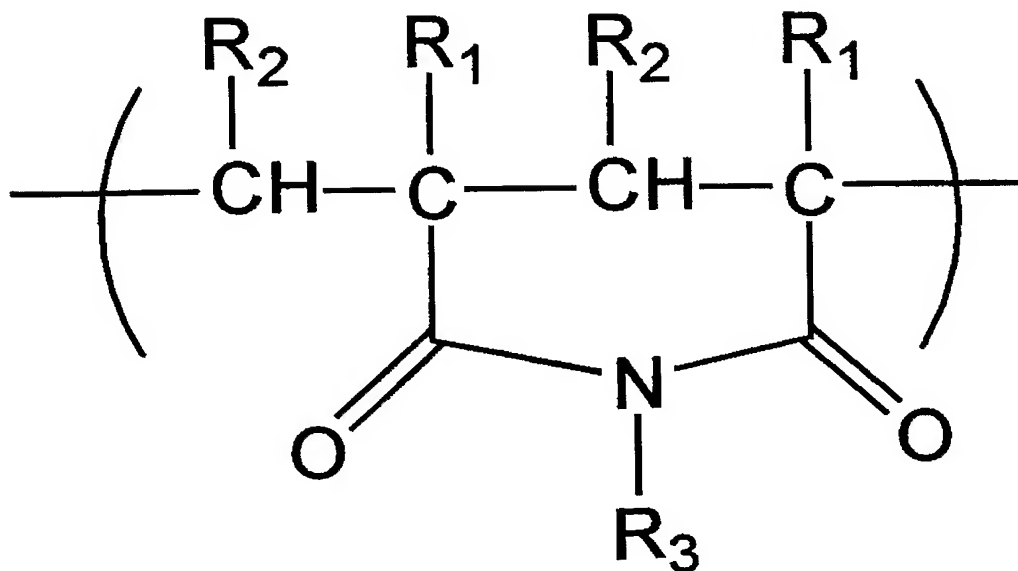


(ここで、 $\text{R}_7$ は、水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示し、 $\text{R}_8$ は、炭素数 6～10 のアリール基を示す。)

下記一般式 (1)、(2)、(3) で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂を、フィルム化した後、延伸することによる位相差フィルムの製造方法 (請求項 6)、

【0016】

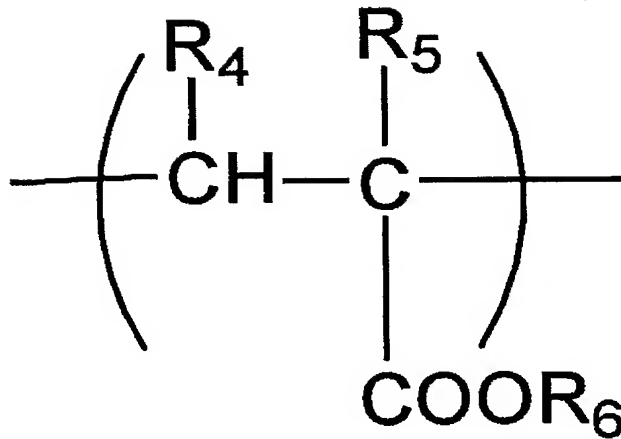
【化 1】



(ここで、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示し、 $\text{R}_3$ は、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、または炭素数 6～10 のアリール基を示す。)

【0017】

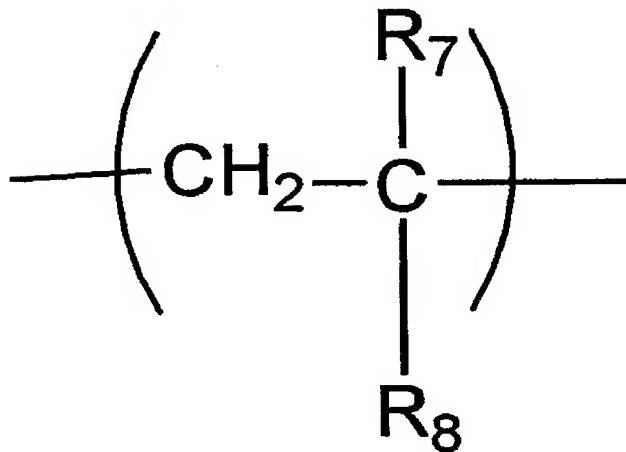
【化2】



(ここで、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R<sub>6</sub>は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【0018】

【化3】



(ここで、R<sub>7</sub>は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R<sub>8</sub>は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

請求項6のフィルム化方法が熔融押出法によることを特徴とする位相差フィルムの製造方法(請求項7)、

請求項6のフィルム化方法が溶液流延法によることを特徴とする位相差フィルムの製造方法(請求項8)、に関する。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、製造が容易であり、透明性、耐熱性ならびに機械的特性に優れ、かつ、均一な位相差を有する負の配向複屈折を有する位相差フィルムおよびその製造方法を提供できる。

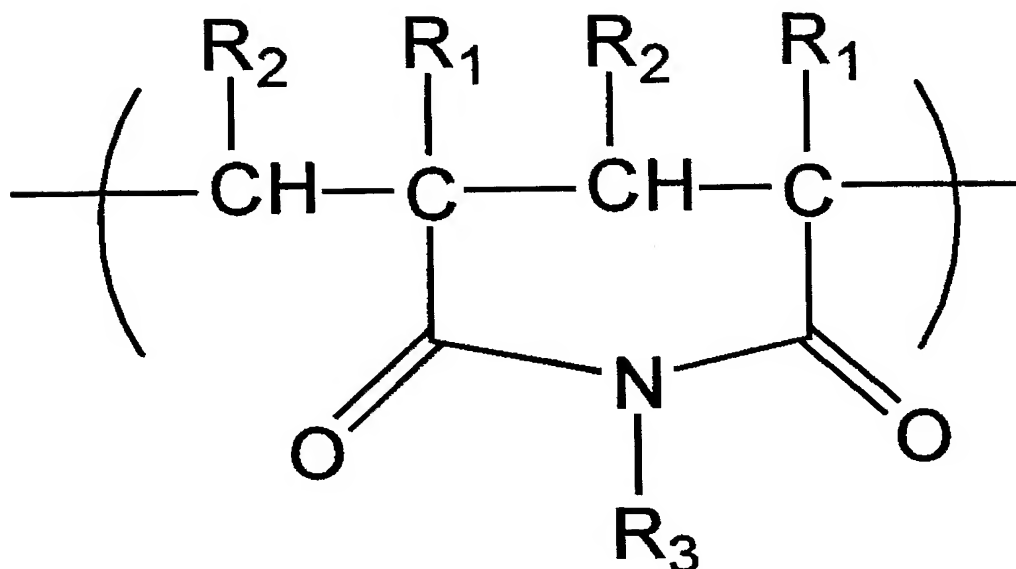
## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

本発明の位相差フィルムは、下記一般式（１）、（２）、（３）で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂からなることを特徴としている。

## 【0021】

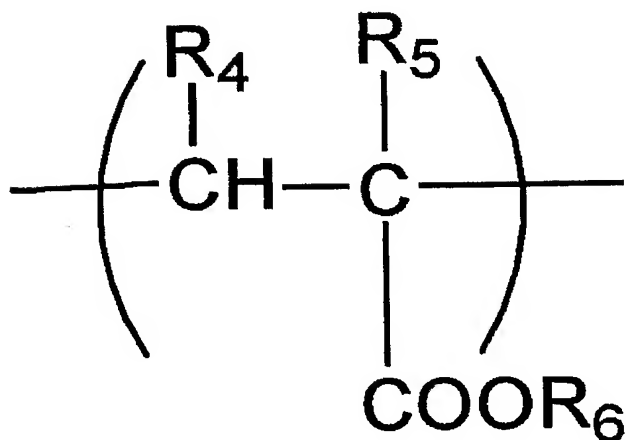
## 【化１】



（ここで、 $R_1$ および $R_2$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数１～８のアルキル基を示し、 $R_3$ は、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基、または炭素数６～１０のアリール基を示す。）

## 【0022】

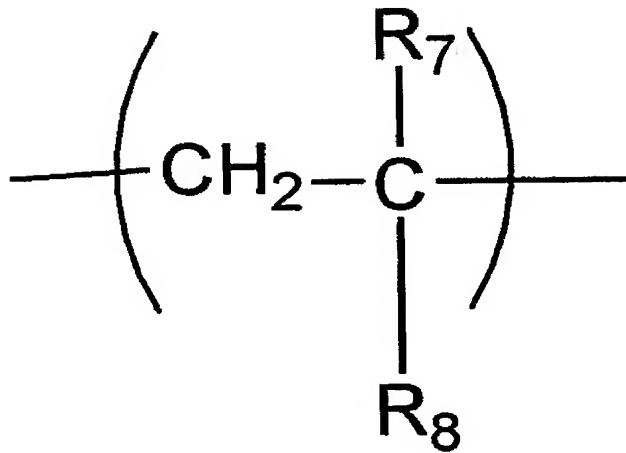
## 【化２】



（ここで、 $R_4$ および $R_5$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数１～８のアルキル基を示し、 $R_6$ は、炭素数１～１８のアルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基、または炭素数６～１０のアリール基を示す。）

## 【0023】

【化 3】

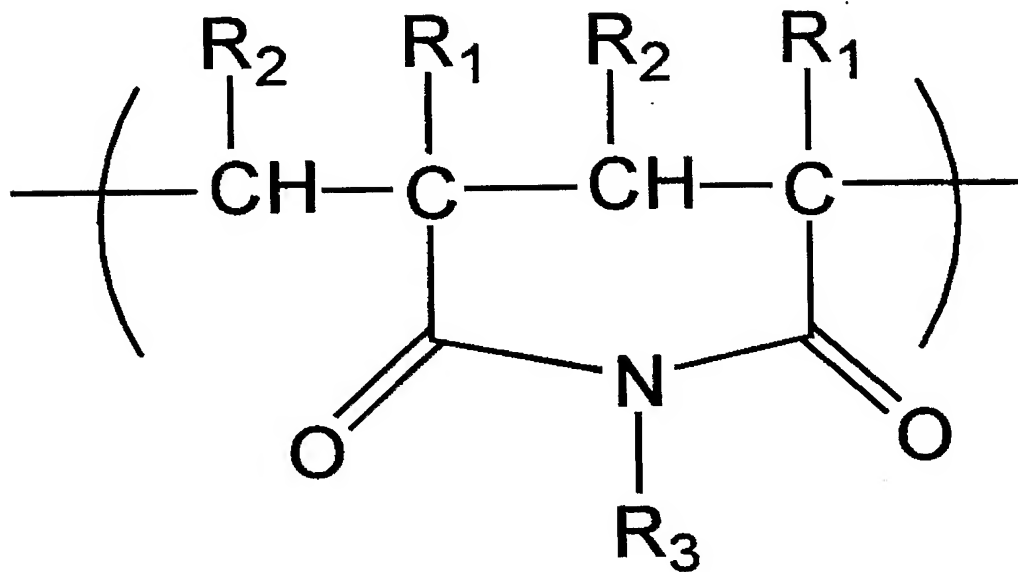


(ここで、 $\text{R}_7$ は、水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示し、 $\text{R}_8$ は、炭素数 6～10 のアリール基を示す。)

本発明の熱可塑性樹脂を構成する、第一の構成単位としては、下記一般式 (1) で表されるグルタリイミド単位である。

【0024】

【化 1】



(ここで、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数 1～8 のアルキル基を示し、 $\text{R}_3$ は、炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 3～12 のシクロアルキル基、または炭素数 6～10 のアリール基を示す。)

好ましいグルタリイミド単位としては、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ が水素またはメチル基であり、 $\text{R}_3$ が水素、メチル基、またはシクロヘキシル基である。 $\text{R}_1$ がメチル基であり、 $\text{R}_2$ が水素であり、 $\text{R}_3$ がメチル基である場合が、特に好ましい。

【0025】

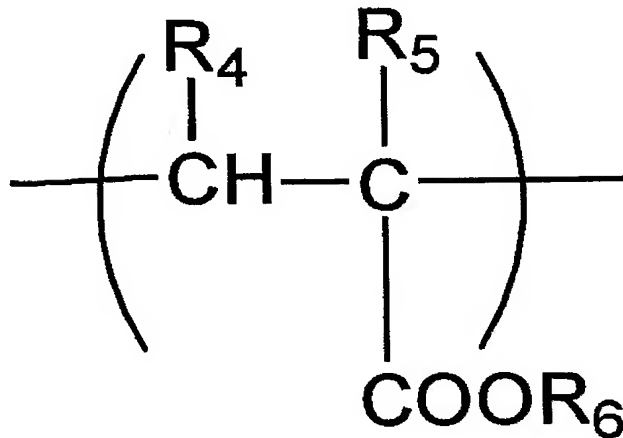
該グルタリイミド単位は、単一の種類でもよく、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ が異なる複数の種類を含んでいても構わない。

## 【0026】

本発明の熱可塑性樹脂を構成する、第二の構成単位としては、下記一般式(2)で表されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単位である。

## 【0027】

【化2】



(ここで、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $\text{R}_6$ は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

好ましいアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル構成単位としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。これらの中でメタクリル酸メチルが特に好ましい。

## 【0028】

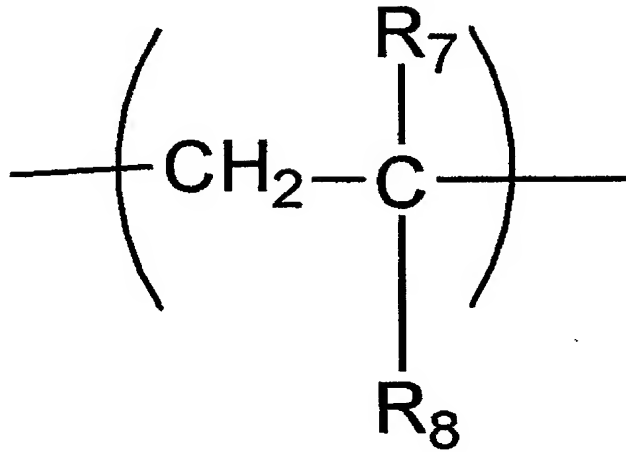
これら第二の構成単位は、単一の種類でもよく、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ が異なる複数の種類を含んでいてもかまわない。

## 【0029】

本発明の熱可塑性樹脂を構成する、第三の構成単位としては、下記一般式(3)で表される芳香族ビニル単位である。

## 【0030】

【化3】



(ここで、 $\text{R}_7$ は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 $\text{R}_8$ は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

好ましい芳香族ビニル構成単位としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられる。これらの中でスチレンが特に好ましい。

【0031】

これら第三の構成単位は、単一の種類でもよく、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ が異なる複数の種類を含んでいてもかまわない。

【0032】

熱可塑性樹脂の、一般式(1)で表されるグルタリイミド単位の含有量は、熱可塑性樹脂の20重量%以上が好ましい。グルタリイミド単位の、好ましい含有量は、20重量%から95重量%であり、より好ましくは40～90重量%、さらに好ましくは、50～80重量%である。グルタリイミド単位がこの範囲より小さい場合、得られるフィルムの耐熱性が不足したり、透明性が損なわれることがある。また、この範囲を超えると不必要に耐熱性が上がりフィルム化しにくくなる他、得られるフィルムの機械的強度は極端に脆くなり、また、透明性が損なわれることがある。

【0033】

熱可塑性樹脂の、一般式(3)で表される芳香族ビニル単位の含有量は、熱可塑性樹脂の総繰返し単位を基準として、20重量%以上が好ましい。芳香族ビニル単位の、好ましい含有量は、20重量%から50重量%であり、より好ましくは30～50重量%、さらに好ましくは、35～45重量%である。芳香族ビニル単位がこの範囲より大きい場合、得られるフィルムの耐熱性が不足するとともに、光弾性係数が大きくなることもあり、この範囲より小さい場合、十分な負の配向複屈折が発現しない。

【0034】

本発明の熱可塑性樹脂には、必要に応じ、更に、第四の構成単位が共重合されていてもかまわない。第四の構成単位的具体例としては、アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のニトリル系単量体、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系単量体を共重合してなる構成単位を用いることができる。これらは熱可塑性樹脂中に、直接共重合してあっても良く、グラフト共重合してあってもかまわない。

【0035】

グルタリイミド樹脂は、米国特許3284425号、米国特許4246374号、特開平2-153904号公報等に記載されており、イミド化可能な単位を有する樹脂として

出証特2004-3123028



メタクリル酸メチルエステルなどを主原料として得られる樹脂を用い、該イミド化可能な単位を有する樹脂をアンモニアまたは置換アミンを用いてイミド化することにより得られることが知られている。

#### 【0036】

本発明の熱可塑性樹脂は、例えば、メタクリル酸メチルとスチレンの共重合体（以下、MS樹脂と呼ぶ）を、上記の方法でイミド化することにより得ることができる。本発明では、スチレン含量20重量%～50重量%のMS樹脂をイミド化することが好ましい。

#### 【0037】

また、本発明の熱可塑性樹脂は、 $1 \times 10^4$ ないし $5 \times 10^5$ の重量平均分子量を有することが好ましい。重量平均分子量が上記の値以下の場合には、フィルムにした場合の機械的強度が不足し、上記の値以上の場合には、熔融時の粘度が高く、フィルムの生産性が低下することがある。

#### 【0038】

本発明の熱可塑性樹脂のガラス転移温度は100℃以上であることが好ましく、120℃以上であることがより好ましく、130℃以上であることが更に好ましい。

#### 【0039】

本発明の熱可塑性樹脂には、必要に応じて、他の熱可塑性樹脂を添加することができる。

#### 【0040】

本発明の熱可塑性樹脂は光弾性係数が小さいことを特徴としている。本発明の熱可塑性樹脂の光弾性係数は、 $20 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることが好ましく、 $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることが更に好ましい。

#### 【0041】

光弾性係数の絶対値が $20 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ より大きい場合は、位相差フィルムとした場合の位相差のばらつきが大きくなる傾向がある。

#### 【0042】

光弾性係数とは、等方性の固体に外力を加えて応力（ $\Delta F$ ）を起こさせると、一時的に光学異方性を呈し、複屈折（ $\Delta n$ ）を示すようになるが、その応力と複屈折の比を光弾性係数（ $c$ ）と呼び、次式

$$c = \Delta n / \Delta F$$

で示される。

#### 【0043】

本発明において、光弾性係数はセナルモン法により、波長515nmにて、23℃、50%RHにおいて測定した値である。

#### 【0044】

本発明の位相差フィルムは、配向複屈折が負であることを特徴としている。配向複屈折とは所定の温度、所定の延伸倍率で延伸した場合に発現する複屈折のことをいい、この明細書中では、特にことわりのない限り、熱可塑性樹脂のガラス転移温度+5℃の温度で、100%延伸した場合に発現する複屈折のことをいう。

#### 【0045】

ここで配向複屈折は、延伸軸方向の屈折率（ $n_x$ ）と、それと直行する軸方向の屈折率（ $n_y$ ）から、次式

$$\Delta n = n_x - n_y$$

で定義される。

#### 【0046】

尚、フィルムの厚み方向の複屈折（ $n_z$ ）とは、上記xy平面に直交する方向の複屈折を示す。

#### 【0047】

また、厚み方向の位相差とは、各屈折率とフィルム厚み（ $d$ ）から、次式

$$Rth = \{ (nx + ny) / 2 - nz \} \times d$$
  
で定義される。

【0048】

配向複屈折の値としては、 $-0.001$ 以下が好ましく、 $-0.002$ 以下がより好ましい。配向複屈折の値が上記の値以上の場合、位相差の発現が十分ではない場合がある。

【0049】

上記熱可塑性樹脂を本発明の位相差フィルムの形態に成形する方法としては、従来公知の任意の方法が可能である。例えば、溶液流延法および溶融押出法等などが挙げられる。そのいずれをも採用することができる。溶液流延法は、樹脂の劣化が少なく、表面性の良好なフィルムの作成に適しており、溶融成形法は生産性良くフィルムを得ることができる。溶液流延法の溶剤としては、塩化メチレン等が好適に使用できる。溶融成形法の例としては、溶融押出法、インフレーション法などが挙げられる。

【0050】

本発明のフィルム厚みは、通常、 $30\mu\text{m}$ から $150\mu\text{m}$ であり、好ましくは $50\mu\text{m}$ から $120\mu\text{m}$ である。また、フィルムの位相差値は、 $20\text{nm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $10\text{nm}$ 以下である。フィルムの位相差値がこれ以上大きいと、延伸して位相差フィルムとした際に位相差値のフィルム面内バラツキが大きくなるので好ましくない。

【0051】

本発明の位相差フィルムの光線透過率は、好ましくは $85\%$ 以上、より好ましくは $88\%$ 以上であり、さらに好ましくは $90\%$ 以上である。また、フィルムの濁度は、好ましくは $2\%$ 以下、より好ましくは $1\%$ 以下、更に好ましくは $0.5\%$ 以下である。

【0052】

本明細書中では、説明の便宜上、上記熱可塑性樹脂をフィルム状に成形した後、延伸を施す前のフィルムを「原料フィルム」と呼ぶ。

【0053】

本発明の位相差フィルムの製造においては、上述の方法で、原料フィルムを成形した後、一軸延伸あるいは二軸延伸して所定の厚みのフィルムを製造することが好ましい。延伸を行うことでフィルムに所望の位相差を与えるとともに、フィルムの機械的特性が更に向上する。実施態様の1例を挙げれば、このような溶融押出成形で厚み $150\mu\text{m}$ の原料フィルムを製造した後、縦横二軸延伸により、厚み $40\mu\text{m}$ のフィルムを製造することができる。

【0054】

フィルムの延伸は、原料フィルムを成形した後、すぐに連続的に行っても良い。ここで、上記「原料フィルム」の状態が瞬間的にしか存在しない場合があり得る。瞬間的にしか存在しない場合には、その瞬間的な、フィルムが形成された後延伸されるまでの状態を原料フィルムという。また、原料フィルムとは、その後延伸されるのに十分な程度にフィルム状になっていれば良く、完全なフィルムの状態である必要はなく、もちろん、完成したフィルムとしての性能を有さなくても良い。また、必要に応じて、原料フィルムを成形した後、一旦フィルムを保管もしくは移動し、その後フィルムの延伸を行っても良い。

【0055】

原料フィルムを延伸する方法としては、従来公知の任意の延伸方法が採用され得る。具体的には、例えば、テンターを用いた横延伸、ロールを用いた縦延伸、およびこれらを逐次組み合わせた逐次二軸延伸等がある。また、縦と横を同時に延伸する同時二軸延伸方法も採用可能である。ロール縦延伸を行った後、テンターによる横延伸を行う方法を採用しても良い。

【0056】

このようにして得られた延伸フィルムは、目的に応じて所望の位相差を有する。通常、波長 $590\text{nm}$ の位相差が $50\sim 800\text{nm}$ の値を有する。位相差値のバラツキは小さいほど好ましく、特に $10\text{nm}$ 以下とすることが好ましい。バラツキが大きいと表示ムラ等の原因となる。

## 【0057】

フィルムの延伸温度および延伸倍率は、得られたフィルムの機械的強度および表面性、厚み精度を指標として適宜調整することができる。延伸温度の範囲は、DSC法によって求めたフィルムのガラス転移温度を $T_g$ としたときに、好ましくは、 $T_g - 30^\circ\text{C} \sim T_g + 30^\circ\text{C}$ の範囲である。より好ましくは、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の範囲である。さらに好ましくは、 $T_g$ 以上 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 以下の範囲である。延伸温度が高すぎる場合、得られたフィルムの厚みむらが大きくなりやすい上に、伸び率や引裂伝播強度、耐揉疲労等の力学的性質の改善も不十分になりやすい。また、フィルムがロールに粘着するトラブルが起こりやすい。逆に、延伸温度が低すぎる場合、延伸フィルムの濁度が高くなりやすく、また、極端な場合には、フィルムが裂ける、割れる等の工程上の問題を引き起こしやすい。好ましい延伸倍率は、延伸温度にも依存するが、1.1倍から3倍の範囲で選択される。より好ましくは、1.3倍～2.5倍である。さらに好ましくは、1.5倍～2.3倍である。

## 【0058】

また、フィルム化の際に、必要に応じて熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤等の加工性改良剤、あるいは、フィラーなどの公知の添加剤やその他の重合体を含有していてもかまわない。特に、フィルムの滑り性を改善する目的でフィラーを含有させても良い。フィラーとして、無機または有機の微粒子を用いることができる。無機微粒子の例としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物微粒子、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウムなどのケイ酸塩微粒子、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、およびリン酸カルシウムなどを用いることができる。有機微粒子としては、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、架橋スチレン系樹脂などの樹脂微粒子を用いることができる。

## 【0059】

本発明の位相差フィルムに紫外線吸収剤を含有させることにより本発明の位相差フィルムの耐候性を向上する他、本発明の位相差フィルムを用いる液晶表示装置の耐久性も改善することができ実用上好ましい。紫外線吸収剤としては、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール、2-ベンゾトリアゾール-2-イル-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノールなどのトリアジン系紫外線吸収剤、オクタベンゾン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤等が挙げられ、また、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系光安定剤やビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤も使用できる。

## 【0060】

本発明の位相差フィルムは、一軸延伸フィルムの状態で最終製品とすることができる。さらに、延伸工程を組み合わせることで二軸延伸フィルムとしても良い。

## 【0061】

上記の方法で得られた位相差フィルムは、そのまま、あるいは各種加工を行い、液晶表示装置周辺等の公知の光学的用途に用いることができる。位相差のバラツキが少ない、位相差の変化が少ない等の優れた光学的な特性を有することから、反射型液晶表示装置、大画面液晶表示装置等に特に好適に使用することができる。

## 【0062】

本発明の位相差フィルムの表面には、必要に応じてハードコート層等のコーティング層を形成することができる。

## 【0063】

また、本発明の位相差フィルムは、コーティング層を介して、または介さずに、スパッタリング法等によりインジウムスズ酸化物系等の透明導電層を形成し、液晶表示装置の電極基板やタッチパネルの電極基板として用いることもできる。なお、コーティング層

は厚み  $0.1\ \mu\text{m}$  から  $10\ \mu\text{m}$  まで、好ましくは  $1\ \mu\text{m}$  から  $5\ \mu\text{m}$  までの範囲で形成することが好ましい。

#### 【0064】

好ましいコーティング層を例示すると、有機系コーティング層としては、メラミン樹脂系、アクリル樹脂系、ウレタン樹脂系、アルキド樹脂系または含フッ素系樹脂系があり、また有機-シリコン複合系としては、ポリエステルポリオールやエーテル化メチロールメラミンにアルキルトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランの部分加水分解物を配合したものが挙げられる。また、アミノシランやエポキシシランの部分加水分解物、シランカップリング剤とアルキルトリアルコキシシラン・テトラアルコキシシランの部分加水分解物、コロイダルシリカとアルキルトリアルコキシシランの加水分解物等のシリコン系材料も好適に用いることができる。

#### 【0065】

これらコーティング材料を本発明の位相差フィルムの片面または両面にコーティング後、熱硬化により耐溶剤性皮膜を有するフィルムを得ることができる。このとき、低温硬化型の触媒を同時に用いることは、好ましくないフィルムの熱変性を抑制するために好ましい方法である。また多官能アクリレート等のモノマーやオリゴマーに光増感剤を添加し、紫外線や電子線により得られる硬化層も好適に用いることができる。これらのコーティング層には、必要により、各種フィラーを添加することができる。透明導電層を有する本発明の位相差フィルムを抵抗膜式タッチパネルの電極フィルムとして用いた場合、フィラーを添加することにより透明電極間での光の干渉による好ましくないニュートンリングの発生や、透明導電基板同士のブロッキングを防止することができる。好ましいフィラーとしては、ポリメタクリル酸エステル系やポリアクリル酸エステル系、ポリオレフィン系、ポリスチレン系、ジビニルベンゼン系、ベンゾグアナミン系、有機シリコン系等の有機系フィラーあるいはシリカやアルミナ、酸化チタン等の無機系フィラーが使用可能である。一方、フィラーの添加により表示像のギラツキ感を与えることがあり、フィラー形状、コーティング剤やコーティング条件の最適化により、透過像鮮明度を80%以上にするのが望ましい。

#### 【実施例】

##### 【0066】

以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

##### 【0067】

樹脂ならびにフィルムの各物性値は以下のようにして測定した。

##### 【0068】

(1) ガラス転移温度：約5mgの試料を用い、島津製DSC測定装置を用いて、20℃から250℃まで20℃/minの昇温速度で測定し、中点法によりガラス転移温度を求めた。

##### 【0069】

(2) イミド化率：Sensir Technologies社製TravelIR測定装置を用い、 $1720\text{ cm}^{-1}$ 付近のエステルカルボニル基由来の吸収と、 $1660\text{ cm}^{-1}$ 付近のイミドカルボニル基由来の吸収との強度比から、イミド化率を決定した。ここで、イミド化率とは、全カルボニル基中のイミドカルボニル基の占める割合をいう。

##### 【0070】

(3) スチレン含量：Varian社製NMR測定装置Gemini-300を用い、芳香族由来の吸収と脂肪族由来の吸収の積分比から、スチレン含量を決定した。

##### 【0071】

(4) 耐溶剤性：樹脂ペレット約0.4gを2mLのトルエン中に浸漬し、24時間後の形状の変化を目視で確認した。

##### 【0072】

(5) フィルム厚さ：フィルムから10mm×150mmのサイズで試験片を切り出し

、温度  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $60\% \pm 5\%$  において、試験片の 5ヶ所の厚みを、ミットヨ製 デジマティックインジケーターを用いて測定し、その平均値をフィルムの厚みとした。

【0073】

(6) 濁度：フィルムから  $50\text{mm} \times 50\text{mm}$  のサイズで試験片を切り出し、日本電色工業製濁度計 NDH-300A を用いて、温度  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $50 \pm 5\%$  において測定した。

【0074】

(7) 全光線透過率：JIS K7105-1981 の 5.5 記載の方法により、日本電色工業 (株) 製 濁度計 NDH-300A を用いて測定した。

【0075】

(8) フィルム強度：フィルムから長さ  $150\text{mm}$ 、幅  $15\text{mm}$  の試験片を切り出し、東洋精機製 MIT 耐撓疲労試験機を用いて、荷重  $300\text{g}$ 、 $175$  回/分の条件で測定した。

【0076】

(9) 光弾性係数：フィルムから  $20\text{cm} \times 1\text{cm}$  の短冊状に試験片を切断した。顕微偏光分光光度計 (オーク製作所製 TFM-120AFT-PC) を用いて、温度  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  湿度  $50 \pm 5\%$  において、波長  $515\text{nm}$  にて測定した。測定は、フィルム的一方を固定し、他方は無荷重及び  $500\text{g}$  の荷重をかけた状態で複屈折率を測定し、得られた結果から、単位応力による複屈折率の変化量を算出した。

(10) 位相差：フィルムの TD 方向の中央部から  $3.5\text{cm} \times 3.5\text{cm}$  の試験片を切り出した。測定は、王子計測機器製 KOBRA-21ADH を用いて、温度  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $50 \pm 5\%$  において、波長  $590\text{nm}$ 、入射角  $0^{\circ}$  で測定した。

【0077】

(製造例 1)

市販の MS 樹脂 (新日鐵化学社製 MS-600) を、イミド化剤としてメチルアミンを用い、イミド化樹脂を製造した。用いた押出機は口径  $15\text{mm}$  の噛合い型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温調ゾーンの設定温度を  $230^{\circ}\text{C}$ 、スクリュウ回転数  $300\text{rpm}$ 、MS 樹脂を  $1\text{kg/h}$  で供給し、メチルアミンの供給量は MS 樹脂に対して 30 重量部とした。ホッパーから MS 樹脂を投入し、ニーディングブロックによって樹脂を熔融、充満させた後、ノズルからメチルアミンを注入した。反応ゾーンの末端にはシールリングを入れて樹脂を充満させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをベント口の圧力を  $-0.02\text{MPa}$  に減圧して脱揮した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化した。

【0078】

得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表 1 に示す。

【0079】

(製造例 2)

メチルアミンの供給量を MS 樹脂に対して 20 重量部とした以外は、製造例 1 と同様に実施した。

【0080】

得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表 1 に示す。

【0081】

(製造例 3)

MS 樹脂として、日本エイアンドエル社製アトレート MS 樹脂 MM-70 を使用し、MS 樹脂を  $0.5\text{kg/h}$  で供給し、メチルアミンの供給量を MS 樹脂に対して 40 重量部とした以外は、製造例 1 と同様に行った。

【0082】

得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表 1 に示す。

【0083】

(比較製造例 1)

MS樹脂として、新日鐵化学社製MS-800を使用した以外は、製造例3と同様に行った。

【0084】

得られた樹脂のイミド化率、ガラス転移温度、スチレン含量を表1に示す。

【0085】

【表1】

製造例	イミド化率 (mol %)	ガラス転移温度 (°C)	スチレン含量 (wt %)
1	58	132	40
2	52	129	40
3	59	133	30
比較製造例1	72	166	20

(実施例1)

製造例1で得られたイミド化樹脂を、塩化メチレン中に溶解し、約25%の樹脂溶液を調製した。得られた溶液をPETフィルム上に塗布、乾燥し、キャストフィルムを得た。

【0086】

得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表2示す

(実施例2)

製造例2で得られたイミド化樹脂を、実施例1と同様にして、キャストフィルムを作成した。

【0087】

得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表2示す。

【0088】

(実施例3)

製造例3で得られたイミド化樹脂を、実施例1と同様にして、キャストフィルムを作成した。

【0089】

得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表2示す。

【0090】

(比較例1)

比較製造例1で得られたイミド化樹脂を、実施例1と同様にして、キャストフィルムを作成した。

【0091】

得られたフィルムの厚さ、濁度、全光線透過率を表2示す。

【0092】

【表2】

実施例	フィルム厚さ (μm)	濁度 (%)	全光線透過率 (%)
1	58	0.6	91.0
2	53	0.4	91.3
3	48	0.5	91.1
比較例1	49	0.9	90.8

以上から、得られたフィルムは、いずれも良好な耐熱性、透明性を有しており、位相差フィルムとして有用なことがわかる。

【0093】

## (実施例 4)

実施例 1 で得られたフィルムから、幅 50 mm、長さ 150 mm のサンプルを切り出し、延伸倍率 50 %、100 % で、ガラス転移温度より 5 °C 高い温度で、延伸フィルムを作成した。

【0094】

得られたフィルムの配向複屈折を表 3 に示す。

【0095】

## (実施例 5)

実施例 2 で得られたフィルムを用いた以外は、実施例 4 と同様に行った。

【0096】

得られたフィルムの配向複屈折を表 3 に示す。

【0097】

## (実施例 6)

実施例 3 で得られたフィルムを用いた以外は、実施例 4 と同様に行った。

【0098】

得られたフィルムの配向複屈折を表 3 に示す。

【0099】

## (比較例 2)

比較製造例 1 で得られたフィルムを用いた以外は、実施例 4 と同様に行った。

【0100】

得られたフィルムの配向複屈折を表 3 に示す。

【0101】

【表 3】

実施例	配向複屈折	
	50 % 延伸	100 % 延伸
4	$-1.9 \times 10^{-3}$	$-3.4 \times 10^{-3}$
5	$-1.5 \times 10^{-3}$	$-2.3 \times 10^{-3}$
6	$-9.3 \times 10^{-4}$	$-1.7 \times 10^{-3}$
比較例 2	$-1.9 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$

以上から、実施例で得られたフィルムは、いずれも十分な負の固有複屈折を有することがわかる。

【0102】

## (実施例 7)

実施例 1 で得られたフィルムの光弾性係数を測定したところ、 $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ であった。

【0103】

以上から、得られたフィルムは、光弾性係数が小さく、位相差フィルムとして有用なことがわかる。

【0104】

## (実施例 8)

実施例 1 で得られたフィルムから、柴山科学機械製作所製ラボ二軸延伸装置を用い、延伸倍率 50 % で、ガラス転移温度より 20 °C 高い温度で、二軸延伸フィルムを作成した。

【0105】

得られた二軸延伸フィルムの厚み方向位相差  $R_{th}$  は  $-41.2 \text{ nm}$  であった。

【0106】

以上から、得られたフィルムは、厚み方向の位相差が発現していることがわかる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 一般に位相差フィルムとして使用されているフィルムは正の配向複屈折を有するものが多い。例えば、上述のグルタリイミドアクリル樹脂も正の配向複屈折を示す。負の配向複屈折を有する材料としては、メチルメタクリレートやスチレンが知られているが、これらは耐熱性が十分ではないという問題があった。

本発明は、製造が容易であり、透明性、耐熱性ならびに機械的特性に優れ、かつ均一な位相差を有する、負の配向複屈折を有する位相差フィルムおよびその製造方法を提供するものである。

【解決手段】 一般式（１）、（２）、（３）で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂からなる、負の配向複屈折を有する位相差フィルムを提供した。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 4 0 3 9 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 9 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 株式会社カネカ